

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 0 年 4 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number:

特願 2 0 0 0 - 1 1 1 0 2 3

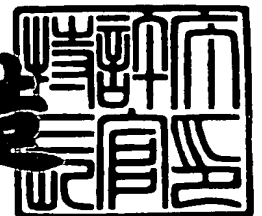
出 願 人
Applicant (s):

株式会社ブリヂストン

2 0 0 1 年 2 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2 0 0 1 - 3 0 0 6 8 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 P19783B380

【提出日】 平成12年 4月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B60C 1/00

【発明の名称】 タイヤ補強用積層部材及びそれを用いた空気入りタイヤ

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 2 - 6 - 3 0 5

 【氏名】 金田 一則

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タイヤ用積層部材及びそれを用いた空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ゴム組成物とスチールコードからなる複合体の少なくとも一層と、(b) 該複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物層とからなる積層体において、前記積層体を構成する少なくとも一層のゴム組成物層に塩基性無機フィラーを配合することを特徴とするタイヤ補強用積層部材。

【請求項 2】 塩基性無機フィラーが、前記隣接するゴム組成物層に配合され、その配合量が該ゴム組成物中のゴム成分 100 重量部当たり 0.5～20 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載のタイヤ補強用積層部材。

【請求項 3】 塩基性無機フィラーが、さらに前記複合体を構成するゴム組成物に配合され、その配合量が該ゴム組成物中のゴム成分 100 重量部当たり 0.5～5 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のタイヤ補強用積層部材。

【請求項 4】 塩基性無機フィラーが、一般式 (I)

$$[(M^{2+})_{(1-x)}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-} \cdots (I)$$
(式中、 M^{2+} は二価の金属、 M^{3+} は三価の金属、 A^{n-} は n 価のアニオン、 x は $0 < x \leq 0.5$ を満たす数、 m は 0 又は正の数を示す。) で表されるハイドロタルサイト類化合物およびその焼成物を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のタイヤ補強用積層部材。

【請求項 5】 ゴム組成物とスチールコードからなる複合体の少なくとも一層と該複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物とからなる積層体を構成する少なくとも一層のゴム組成物に塩基性無機フィラーを配合してなる積層部材を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 6】 前記複合体が、カーカス層及びベルト層の少なくとも一方の層に用いられていることを特徴とする請求項 5 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】 前記タイヤが、大型のオフロード用タイヤであることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タイヤ補強用積層部材及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、さらに詳しくは、スチールコードが埋設されてあるコーティングゴム層上に、スキージーゴムなどのゴム組成物層が積層されてなるタイヤ補強用積層部材、及びそれを適用した耐久性の改良された空気入りタイヤに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般に、空気入りタイヤには、補強部材としてスチールコードが用いられており、ゴム組成物とスチールコードからなる複合体が、カーカスプライ、ベルトまたはブレーカーなどに使用されている。また、プライ間にいわゆるスキージーゴムの積層することにより、コード層の疲労耐久性を高めて空気入りタイヤの耐久性を向上させることも通常行なわれている。

このようなスチールコードとコーティングゴムとの複合体においては、タイヤ走行による発熱によりスチールコードとゴムとの接着層が破壊されれば致命的なタイヤ故障の原因となるので、スチールコードとゴムとの間の接着性を更に向上させることが望まれる。このため、従来より、スチールコードと接するコーティングゴム組成物には、ゴムとの接着力を高めるために接着促進剤として、通常有機酸コバルト塩が配合されている。

また、コーティングゴムの周辺には種々の配合からなるゴム部材が配設されており、長期間の走行中に周辺部材からコーティングゴム中に様々な配合剤が移行し、その中にはスチールコードとゴムとの接着層に悪影響を及ぼす物質も含まれていると考えられるが、従来の方法では、この点について十分な考慮がされていないのが実状である。

また最近、本出願人は、スチールコードを埋設するコーティングゴムに特定の耐水性受酸剤を配合することにより有機酸金属塩を不活性化して接着耐久性を向上させる方法を提案した（特開 2 0 0 0 - 1 7 1 1 5 号公報など）。しかし、かかる方法では、受酸剤を多量に添加すると、加硫の際にコーティングゴム組成中の硫黄や加硫促進剤が同時に捕捉されるために、初期接着性及び耐劣化接着性の

双方について十分な性能が得られないことが分かった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、スチールコードとコーティングゴムとの間の初期接着性を損なうことなく耐劣化接着性を大幅に高め、空気入りタイヤの耐久性を大幅に向上させることのできるタイヤ補強用積層部材およびそれを適用した耐久性が改良された空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、前記積層部材を構成するゴム層に塩基性無機フィラーを配合することが、その目的に適合し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、（a）ゴム組成物とスチールコードからなる複合体の少なくとも一層と、（b）該複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物層とからなる積層体において、前記積層体を構成する少なくとも一層のゴム組成物層に塩基性無機フィラーを配合することを特徴とするタイヤ補強用積層部材を提供するものである。

また本発明は、ゴム組成物とスチールコードからなる複合体の少なくとも一層と該複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物とからなる積層体を構成するの少なくとも一層のゴム組成物に塩基性無機フィラーを配合してなる積層部材を用いたことを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明における空気入りタイヤは、大型のオフロード用タイヤであることが好ましい。ここで用いられる積層部材は、（a）ゴム組成物とスチールコードからなる複合体の少なくとも一層と、（b）該複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物層とから構成されており、特にタイヤのカーカス層及びベルト層の一方又は両方の層に好ましく適用される。ここで、（a）を構成するゴム組成物（コーティングゴム）とスチールコードとの複合体は、該複合体が複数層積層された

ものでもよい（図 1（a）参照）。また、前記積層体は、複合体とこれに隣接する少なくとも一層のゴム組成物層とからなる積層体が複数層積層されたものでもよい（図 1（b）参照）。

ここで、積層体の少なくとも一層を構成するゴム組成物層（複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物層）に塩基性無機フィラーを配合することが必要とされる。この場合、特に、複合体に隣接するゴム組成物層にのみ塩基性無機フィラーを配合することが好ましいが、同時にスチールコードのコーティングゴム組成物（複合体のゴム組成物）に配合したものでもよい。

この塩基性無機フィラーとしては、具体的には MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 等の金属酸化物； $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 等の金属炭酸塩；タルク、カオリン、ハイドロタルサイト類化合物等の複合塩基性塩などが挙げられる。これらの中では、一般式（I）

$$[(M^{2+})_{(1-x)}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-} \cdots (I)$$

 （式中、 M^{2+} は二価の金属、 M^{3+} は三価の金属、 A^{n-} はn価のアニオン、 x は $0 < x \leq 0.5$ を満たす数、 m は0又は正の数を示す。）で表されるハイドロタルサイト類化合物およびその焼成物が好ましい。

【0006】

ここで、 M^{2+} としては Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} などの2価金属が挙げられ、特に Mg^{2+} であることが好ましい。 M^{3+} としては Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} などの3価金属が挙げられる。また、 A^{n-} としては OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオンなどのn価アニオンが挙げられ、特に CO_3^{2-} であることが好ましい。

前記（I）で表されるハイドロタルサイト類化合物としては、例えば $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3 \cdot m'H_2O$ （前記（I）式において $x = 0.315$ の場合）なる化合物やそれを焼成して結晶水を除いたもの〔協和化学工業（株）〕などを市販品として入手することができる。

【0007】

本発明において用いられる塩基性無機フィラーの含有量は、ゴム成分100重

量部当たり、0.5～20重量部の範囲であることが好ましい。この含有量が0.5重量部未満では耐劣化接着性の向上効果が十分に発揮されず、20重量部を超えるとゴム組成物の耐破壊特性、耐疲労性及び作業性が低下することがある。耐劣化接着性、耐疲労性及び作業性などを考慮すると、この塩基性無機フィラーの好ましい含有量は、0.5～10重量部の範囲である。

また、塩基性無機フィラーは、前記の如く、複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物層に配合することが必要とされるが、同時に、スチールコード／ゴム組成物の複合体におけるゴム組成物（コーティングゴム組成物）に配合してもよい。この場合、塩基性無機フィラーの配合量は、該ゴム組成物中のゴム成分100重量部当たり0.5～5重量部であることがタイヤの耐久性の向上の点からは好ましい。

【0008】

本発明の積層部材を構成するゴム組成物に用いられるゴム成分としては、天然ゴムや合成ゴムが挙げられる。合成ゴムとしては、例えばブタジエンゴム、イソプレングム、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、好ましくは臭素化ブチルゴム、パラメチルスチレン基を有するブチルゴム（具体的にはイソブチレンとp-ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）なども好適なものとして挙げることができる。

上記ゴム成分は、スチールコードを補強材とするゴム製品の用途に応じて、天然ゴム及び上記合成ゴムの中から、適宜一種又は二種以上選択して用いられるが、特に接着性及びゴム破壊特性などの面から、天然ゴム及び／又は合成イソプレングムを50重量%以上の割合で含有するゴム成分が好適である。

【0009】

また、前記コーティングゴムにおいては、通常、従来スチールコード接着性ゴム組成物において慣用されている各種接着促進剤が配合される。この接着促進剤としては、例えば有機酸の金属塩、特に有機酸のコバルト塩が好ましく挙げられる。ここで、有機酸としては、飽和、不飽和あるいは直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えばシクロヘキサン酸（シクロヘキサンカルボン酸）、脂肪酸

側鎖を有するアルキルシクロペンタンなどのナフテン酸；ヘキサン酸，オクタン酸，デカン酸（ネオデカン酸等の分岐状カルボン酸を含む），ドデカン酸，テトラデカン酸，ヘキサデカン酸，オクタデカン酸などの飽和脂肪酸；メタクリル酸，オレイン酸，リノール酸，リノレン酸などの不飽和脂肪酸；ロジン，トール油酸，アビエチン酸などの樹脂酸などが挙げられる。また、かかる有機酸はコバルト金属の一部をホウ素，ホウ酸あるいはアルミニウムなどを含有する化合物と置換することもできる。有機酸の金属塩の配合量としては、ゴム成分100重量部に対して、金属元素含有量として、0.1～0.3重量部を配合することが好ましい。さらに、スチールコードとコーティングゴムとの複合体に隣接するゴム組成物層においても、コーティングゴムと同様にこれら接着促進剤を配合することが好ましい。

【0010】

また、本発明におけるコーティングゴムには、通常硫黄が配合される。この硫黄の含有量は、ゴム成分100重量部当たり、3～8重量部の範囲が好ましい。この含有量が3重量部未満では接着力発現の元となる Cu_xS （スチールコードの黄銅メッキ中の銅と硫黄との反応により生成する。）の生成に十分な硫黄を提供することができず、接着力が不十分になるおそれがある。また、8重量部を超えると Cu_xS が過剰に生成するため、肥大化した Cu_xS の凝集破壊が起こり、接着力が低下するとともに、ゴム組成物の耐熱老化性も低下する傾向がみられる。

さらに、本発明の積層部材におけるコーティングゴム及びそれに隣接する前記ゴム組成物層には、前記各成分以外に、ゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。

具体的には、カーボンブラック，亜鉛華やシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ジフェニルグアニジン等のグアニジン類，メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール類；N，N'－ジシクロヘキシル－2－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類，テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム類などの加硫促進剤、ポリ（2，2，4－トリメチル－1，2－ジヒドロキノリン），フェニル－ α －ナフチルアミン等のアミン類などの老化防止剤等

である。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の積層部材に適用されるスチールコードは、ゴムとの接着層を良好にするために黄銅、亜鉛、あるいはこれにニッケルやコバルトを含有する合金でメッキ処理されていることが好ましく、特に黄銅メッキ処理が施されているものが好適である。スチールコードの黄銅メッキ中のCu含有率が75重量%以下、好ましくは55～70重量%で、良好で安定な接着が得られる。なお、スチールコードの撚り構造については特に制限はない。

次に、本発明における空気入りタイヤは、カーカス及び／又はベルト用部材として、前記の積層部材を適用した空気入りタイヤである。この積層部材は、(a) スチールコードを被覆するプライコーティングゴムからなる複合体、及び(b) 該複合体に隣接するゴム組成物（例えば、いわゆるスキージーゴム）からなる。また、該複合体層は単層でも複層でもよいが、カーカスでは1～2層であり、ベルトでは2～6層であることが好ましい。

このような本発明におけるタイヤとしては、建設車両用タイヤ、すなわち、ダンプ、ローダー、スクレーパーなど通常肉厚のためスチールコードとゴムとの耐劣化接着性が特に重要となる大型のオフロードタイヤが好ましく用いられる。

【 0 0 1 2 】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下に用いた試作タイヤの初期接着性、及び耐劣化接着性についての評価は下記により行なった。

(1) 初期接着性

加硫後のタイヤのショルダー部のカーカスプライを切り出し、サンプルを作製した。このサンプルを用いて、-90℃でスチールコードを引き抜き、その際に引き抜かれたスチールコード表面において、ゴムに被覆されている部分（面積）をコード全表面に対する割合として求め、これをゴム付着量（%）とした。数値が大きいほど良好である。

【 0 0 1 3 】

(2) 耐劣化接着性

加硫後のタイヤを、100℃で15日間保持した後、上記(1)と同様にして試験し、ゴム付着量(%)を求めた。数値が大きいほど良好である。

実施例1～4及び比較例1

タイヤサイズは11R22.5で、4枚のベルト層を有するトラック・バス用タイヤを通常の方法により試作した。このタイヤのカーカスプライの補強材としてのスチールコードは、黄銅メッキ(Cu:63重量%, Zn:37重量%)で、3+9+1構造、素線径0.23mmのものであった。また、このカーカス層は、スチールコードとこれを被覆するコーティングゴムからなる複合体と、該複合体に隣接する一層のスキージーゴムとからなる積層体1層をカーカスプライとするタイヤであった。

【 0 0 1 4 】

上記タイヤのカーカスプライにおいて、複合体を構成するコーティングゴム及びこれに隣接して被覆されたスキージーゴム(ゴム組成物層)の組成物配合内容は、天然ゴム100重量部に対し、カーボンプラックFEF55重量部、軟化剤1.0重量部、ナフテン酸コバルト2.0重量部、酸化亜鉛6重量部、老化防止剤N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン〔大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクラック6C〕2重量部、硫黄5重量部、加硫促進剤N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド〔大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクセラーDZ〕0.8重量部を共通の配合(配合ゴムA)とし、さらに、第1表に示すように塩基性無機フィラーとして、配合ゴムB,Cにはハイドロタルサイト〔協和化学工業(株), 商標:KW-2200〕を所定量配合した。

また、各試作タイヤのカーカス層において、第1表に示すゴム組成物を用いたコードコーティングゴムとスキージーゴムとの組合わせは第2表に示した。

【 0 0 1 5 】

【表 1】

第 1 表

塩基性無機フィラー (重量部)	配合ゴムの種類			
	A	B	C	D
ハイドロタルサイト	—	2	10	—
MgO	—	—	—	1

【0016】

【表 2】

第 2 表

	実 施 例				比較例
カーカスプライの 構成： コーティングゴム/スキージゴム	1	2	3	4	1
	A/B	A/C	A/D	B/B	A/A
初期接着性 (指数)	95	95	95	90	95
耐劣化接着性 (指数)	55	65	45	45	10

【0017】

このようにして試作された各タイヤについて、前記方法により、初期接着性及び耐劣化接着性を評価した。結果を第 2 表に示す。

その結果、スチールコード／コーティングゴム複合体に隣接するゴム組成物（スキージゴム）に、ハイドロタルサイト化合物を配合したカーカス層を適用した本発明のタイヤにおいては、初期接着性及び耐劣化接着性の双方が優れていることが分かる。特にスキージゴムにのみハイドロタルサイトを配合した実施例 1 及び 2 ではその効果は大きい。

【0018】

【発明の効果】

本発明のタイヤ補強用積層部材は、スチールコードとコーティングゴムとの間の初期接着性を損なうことなく、しかも耐劣化接着性を大幅に高められるので、

耐久性が大幅に向上された空気入りタイヤを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 (a) は、本発明のタイヤ補強用積層部材の一例を示す断面図である。また、図 1 (b) は、本発明のタイヤ補強用積層部材の他の一例を示す断面図である。

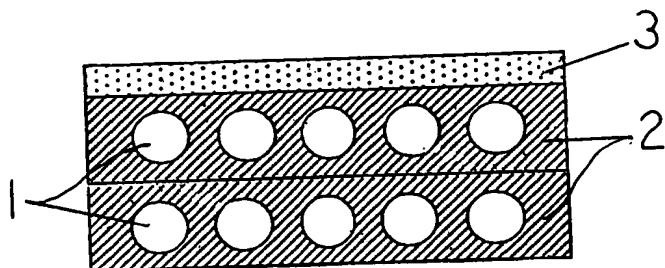
【符号の説明】

- 1 : スチールコード
- 2 : コーティングゴム
- 3 : ゴム組成物層

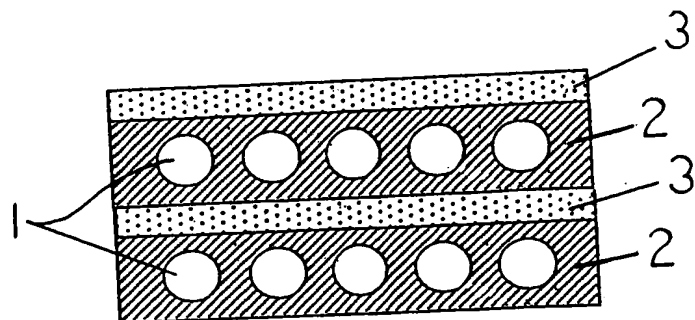
【書類名】 図面

【図 1】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スチールコードとコーティングゴムとの間の初期接着性を損なうことなく耐劣化接着性を大幅に高め、空気入りタイヤの耐久性を大幅に向上させることのできるタイヤ補強用積層部材およびそれを適用した空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】 (a) ゴム組成物とスチールコードからなる複合体の少なくとも一層と、(b)該複合体に隣接する少なくとも一層のゴム組成物層とからなる積層体において、前記積層体を構成する少なくとも一層のゴム組成物層に塩基性無機フィラーを配合することを特徴とするタイヤ補強用積層部材、及びこれを適用した空気入りタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン